

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-270873

(43)Date of publication of application : 02.10.2001

(51)Int.Cl.

C07D301/19

C07D303/04

(21)Application number : 2000-083958

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 24.03.2000

(72)Inventor : ITO TEISHO
OMAE SHUNICHI

(54) METHOD FOR PRODUCING PROPYLENE OXIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing propylene oxide, in which isopropylbenzene can repeatedly be used and by which the reaction yield and the activity of a catalyst are maintained at high levels.

SOLUTION: This method for producing the propylene oxide comprises the following processes; an oxidation process: a process for oxidizing isopropylbenzene to obtain isopropylbenzene hydroperoxide, an epoxidation process: a process for reacting the isopropylbenzene hydroperoxide with propylene to obtain propylene oxide and cumyl alcohol, and a hydrogenolysis process: a process for hydrogenolyzing the cumyl alcohol to obtain isopropylbenzene and then recycling the isopropylbenzene to the oxidation process, which is characterized in that the pH value of the recycled isopropylbenzene solution is 5 to 10.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-270873

(P2001-270873A)

(43) 公開日 平成13年10月2日 (2001. 10. 2)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 7 D 301/19

303/04

識別記号

F I

C 0 7 D 301/19

303/04

テームト* (参考)

4 C 0 4 8

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-83958 (P2000-83958)

(22) 出願日 平成12年3月24日 (2000. 3. 24)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 伊藤 禎昭

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 大前 俊一

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

Fターム (参考) 4C048 AA01 BB02 CC01 XX02

(54) 【発明の名称】 プロピレンオキシドの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 イソプロピルベンゼンを繰り返し使用可能で、高水準の反応収率・触媒活性を維持する、プロピレンオキシドの製造方法の提供。

【解決手段】 以下の工程を含み、リサイクルイソプロピルベンゼン溶液のpHが5～10である製造方法。

酸化工程：イソプロピルベンゼンを酸化してイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドを得る。エポキシ化工程：イソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドとプロピレンとの反応により、プロピレンオキシド及びクミルアルコールを得る。水素化分解工程：クミルアルコールを水素化分解してイソプロピルベンゼンを得、該イソプロピルベンゼンを酸化工程へリサイクルする。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の工程を含むプロピレンオキシドの製造方法であって、酸化工程へ供給されるリサイクルイソプロピルベンゼン溶液の水素イオン濃度（pH）が5～10であるプロピレンオキシドの製造方法。

酸化工程：イソプロピルベンゼンを酸化することによりイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドを得る工程

エポキシ化工程：酸化工程で得たイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドとプロピレンとを反応させることによりプロピレンオキシド及びクミルアルコールを得る工程

水素化分解工程：エポキシ化工程で得たクミルアルコールを水素化分解することによりイソプロピルベンゼンを得、該イソプロピルベンゼンを酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プロピレンオキシドの製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、イソプロピルベンゼンから得られるイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドを酸素キャリアーとして用いてプロピレンをプロピレンオキシドに変換し、かつ該イソプロピルベンゼンを繰り返し使用することができ、しかもイソプロピルベンゼンをイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドに変換する酸化工程の反応収率を高水準に維持することができ、しかもプロピレンからプロピレンオキシドを得るエポキシ化反応に用いる触媒の活性を高水準に長期に維持することができるという優れた特徴を有するプロピレンオキシドの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エチルベンゼンのハイドロパーオキシドを酸素キャリアーとして用いてプロピレンを酸化し、プロピレンオキシド及びスチレンを得るプロセスはハルコン法として知られている。この方法によると、プロピレンオキシドと共にスチレンが必然的に副生されるため、プロピレンオキシドのみを選択的に得るという観点からは不満足である。

【0003】また、イソプロピルベンゼンから得られるイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドを酸素キャリアーとして用いてプロピレンをプロピレンオキシドに変換し、かつ該イソプロピルベンゼンを繰り返し使用するプロセスの概念はチェコスロバキア特許CZ140743号公報に記されているが、該特許に記されている方法は工業的に実現するには不十分なレベルである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】かかる現状において、本発明が解決しようとする課題は、イソプロピルベンゼンから得られるイソプロピルベンゼンハイドロパーオキ

2

サイドを酸素キャリアーとして用いてプロピレンをプロピレンオキシドに変換し、かつ該イソプロピルベンゼンを繰り返し使用することができ、しかもイソプロピルベンゼンをイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドに変換する酸化工程の反応収率を高水準に維持することができ、しかもプロピレンからプロピレンオキシドを得るエポキシ化反応に用いる触媒の活性を高水準に長期に維持することができるという優れた特徴を有するプロピレンオキシドの製造方法を提供する点に存するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、下記の工程を含むプロピレンオキシドの製造方法であって、酸化工程へ供給されるリサイクルイソプロピルベンゼン溶液の水素イオン濃度（pH）が5～10であるプロピレンオキシドの製造方法に係るものである。

酸化工程：イソプロピルベンゼンを酸化することによりイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドを得る工程

エポキシ化工程：酸化工程で得たイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドとプロピレンとを反応させることによりプロピレンオキシド及びクミルアルコールを得る工程

水素化分解工程：エポキシ化工程で得たクミルアルコールを水素化分解することによりイソプロピルベンゼンを得、該イソプロピルベンゼンを酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の酸化工程は、イソプロピルベンゼンを酸化することによりイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドを得る工程である。イソプロピルベンゼンの酸化は、通常、空気や酸素濃縮空気などの含酸素ガスによる自動酸化で行われる。この酸化反応は添加剤を用いずに実施してもよいし、アルカリのような添加剤を用いてもよい。通常、反応温度は50～200℃であり、反応圧力は大気圧から5MPaの間である。添加剤を用いた酸化法の場合、アルカリ性試薬としては、NaOH、KOHのようなアルカリ金属化合物及びその水溶液や、アルカリ土類金属化合物又はNa₂CO₃、NaHCO₃のようなアルカリ金属炭酸塩又はアンモニア及び(NH₄)₂CO₃、アルカリ金属炭酸アンモニウム塩等及びその水溶液が用いられる。

【0007】本発明のエポキシ化工程は、酸化工程で得たイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドとプロピレンとを反応させることによりプロピレンオキシド及びクミルアルコールを得る工程である。エポキシ化工程は、目的物を高収率及び高選択率下に得る観点から、チタン含有珪素酸化物からなる触媒の存在下に実施することが好ましい。これらの触媒は、珪素酸化物と化学的に結合したTiを含有する、いわゆるTi-シリカ触媒

(3)

3

が好ましい。たとえば、Ti化合物をシリカ担体に担持したもの、共沈法やゾルゲル法で珪素化合物と複合したもの、あるいはTiを含むゼオライト化合物などをあげることができる。

【0008】本発明において、エポキシ化工程の原料物質として使用されるイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイドは、希薄又は濃厚な精製物又は非精製物であってよい。

【0009】エポキシ化反応は、プロピレンとイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイドを触媒に接触させることで行われる。反応は、溶媒を用いて液相中で実施できる。溶媒は、反応時の温度及び圧力のもとで液体であり、かつ反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。溶媒は使用されるハイドロパーオキサイド溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえばイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイドがその原料であるイソプロピルベンゼンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。その他、有用な溶媒としては、芳香族の単環式化合物（たとえばベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン）及びアルカン（たとえばオクタン、デカン、ドデカン）などがあげられる。

【0010】エポキシ化反応温度は一般に0～200℃であるが、25～200℃の温度が好ましい。圧力は、反応混合物を液体の状態に保つのに十分な圧力でよい。一般に圧力は100～10000 kPaであることが有利である。

【0011】エポキシ化反応は、スラリー又は固定床の形の触媒を使用して有利に実施できる。大規模な工業的操作の場合には、固定床を用いるのが好ましい。また、回分法、半連続法、連続法等によって実施できる。反応原料を含有する液を固定床に通した場合には、反応帯域から出た液状混合物には、触媒が全く含まれていないか又は実質的に含まれていない。

【0012】本発明の水素化分解工程は、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを水素化分解することによりイソプロピルベンゼンを得、該イソプロピルベンゼンを酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程である。すなわち、水素化分解により、酸化工程で用いたイソプロピルベンゼンと同一のものが再生される。水素化分解反応は、通常、クミルアルコールと水素とを触媒に接触させることで行われる。反応は、溶媒を用いて液相又は気相中で実施できる。溶媒は、反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。溶媒は使用されるクミルアルコール溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえばクミルアルコールが、生成物であるイソプロピルベンゼンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。その他、有用な

4

溶媒は、アルカン（たとえばオクタン、デカン、ドデカン）や、芳香族の単環式化合物（たとえばベンゼン、エチルベンゼン、トルエン）などがあげられる。水素化分解反応温度は一般に0～500℃であるが、30～400℃の温度が好ましい。一般に圧力は100～1000 kPaであることが有利である。水素化分解反応は、スラリー又は固定床の形の触媒を使用して有利に実施できる。触媒としては水素化能を有するいずれの触媒を用いることができる。触媒の例としてはコバルト、ニッケル、パラジウム等の8A族金属系触媒、銅、亜鉛等の1B族及び2B族金属系触媒をあげることができるが、副生成物を抑制する観点からいえば銅系触媒を用いることが好ましい。銅系触媒としては銅、ラネー銅、銅・クロム、銅・亜鉛、銅・クロム・亜鉛、銅・シリカ、銅・アルミナなどがあげられる。本発明の方法は、回分法、半連続法又は連続法によって実施できる。反応原料を含有する液又はガスを固定床に通した場合には、反応帯域から出た液状混合物には、触媒が全く含まれていないか又は実質的に含まれていない。

【0013】本発明の最大の特徴は、酸化工程へ供給されるリサイクルイソプロピルベンゼン溶液の水素イオン濃度（pH）が5～10であることである。該水素イオン濃度が低すぎると、酸化工程において次のエポキシ化工程の触媒性能を低下させる有機酸及び重質成分が生じやすくなり、また副生成物であるフェノール系化合物が生成しやすくなり、イソプロピルベンゼンのロスとなる。一方該水素イオン濃度が高すぎると、ハイドロパーオキサイドが分解してアセトフェノンが生成し、イソプロピルベンゼンのロスにつながる。また、アセトフェノンは水素化分解を経てエチルベンゼンとなるが、エチルベンゼンは更に酸化工程においてエポキシ化反応阻害物質を生じてしまう。該水素イオン濃度を本発明の範囲に制御するには、たとえばリサイクルイソプロピルベンゼン溶液が酸性であれば、アルカリ金属化合物や、アルカリ土類金属化合物又はアルカリ金属酸塩又はアンモニア及びアルカリ金属炭酸アンモニウム塩等を用いてpHを調整することができ、また溶液がアルカリ性であれば、無機酸、有機酸又はそれらの塩を用いてpHを調整することができる。いずれの場合もpH調整の後に油相中に残存する塩等を除去するために更に水等で洗浄を行なうことが好ましい。ここで、酸化工程へ供給されるリサイクルイソプロピルベンゼン溶液とは、リサイクルイソプロピルベンゼンを含む溶液のことを意味しており、水素化分解工程を経てリサイクルされるイソプロピルベンゼン溶液の他に、フレッシュのイソプロピルベンゼンやその他の溶媒等を含んでいても構わない。本発明の水素イオン濃度（pH）は、次のとおり測定される値である。すなわち、イソプロピルベンゼン溶液と水とを1：1の重量比で混合し、十分振とうした後、油相から分離した水相中のpHを測定することにより得られる値である。

(4)

5

【0014】更に、本発明においては、エポキシ化工程へ供給されるイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイドを含む溶液中の有機酸の濃度が0.5重量%以下であることが好ましく、更に好ましくは0.1重量%以下である。このことにより、エポキシ化工程で用いる触媒の活性を高水準下に維持でき、触媒寿命を長く保つことができる。

【0015】更に、本発明においては、酸化工程へリサイクルされるイソプロピルベンゼンを含む溶液中のエチルベンゼンの濃度が10重量%以下であることが好ましい。このことにより、各工程の反応容積を有効に活用することができ、かつエポキシ化反応を効率的に行なうことができる。

【0016】更に、本発明においては、酸化工程へリサイクルされるイソプロピルベンゼンを含む溶液中のフェノールの濃度が5重量%以下であることが好ましい。このことにより、各工程の反応容積を有効に活用することができ、かつ酸化反応及びエポキシ化反応を効率的に行なうことができる。

6

【0017】更に、本発明においては、酸化工程へリサイクルされるイソプロピルベンゼンを含む溶液中のクメンダイマーの濃度が5重量%以下であることが好ましい。このことにより各工程の反応容積を有効に活用することができ、更に系内における閉塞トラブルを防止することができる。

【0018】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、イソプロピルベンゼンから得られるイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイドを酸素キャリアーとして用いてプロピレンをプロピレンオキサイドに変換し、かつ該イソプロピルベンゼンを繰り返し使用することができ、しかもイソプロピルベンゼンをイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイドに変換する酸化工程の反応収率を高水準に維持することができ、しかもプロピレンからプロピレンオキサイドを得るエポキシ化反応に用いる触媒の活性を高水準に長期に維持することができるという優れた特徴を有するプロピレンオキサイドの製造方法を提供することができた。